

(12) **GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 688/95

(51) Int.Cl.⁶ : C09K 3/14

(22) Anmeldetag: 18.12.1995

(42) Beginn der Schutzdauer: 15.11.1996

(45) Ausgabetag: 27.12.1996

(73) Gebrauchsmusterinhaber:

TREIBACHER SCHLEIFMITTEL AG
A-9523 VILLACH-LANDSKRON, KÄRNTEN (AT).

(54) SCHLEIFKORN

(57) Schleif-Korn bestehend aus polykristallinen Matrix aus Alpha-Al₂O₃ mit darin eingelagerten Partikeln einer oder mehrerer zusätzlicher Phasen. Um eine hohe Schleifleistung zu ermöglichen, ist vorgesehen, daß die mittlere Matrixkristallitgröße mindestens das 10-fache der mittleren Kristallitgröße der größten der zusätzlichen Phasen beträgt, wobei bei Kristallitformen, die von kugelförmigen Formen abweichen, die jeweils kleinste Abmessung gemessen wird.

Schleifkorn aus Verbundwerkstoff auf Basis Al_2O_3 -Matrix mit Fremdphasen gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Die Verwendung von Alpha- Al_2O_3 als Schleifkorn ist wegen seiner hohen Härte seit vielen Jahrzehnten bekannt. Üblicherweise wird dazu ein Al-hältiger Rohstoff im Lichtbogenofen geschmolzen, die erstarrte Schmelze zerkleinert und als Schleifkorn verwendet. Die Eigenschaften dieses Schmelzkorunds sind in einigen Anwendungen anderen Schleifmitteln wie CBN oder Diamant im PreisLeistungsverhältnis unterlegen. Neue Schleifkörner, die meist durch einen Sinterprozeß an geformten Pulvern hergestellt werden, haben Schleif-Eigenschaften und Herstellkosten, die zwischen den beiden Extremen Schmelzkorund-CBN liegen. Für viele Anwendungen ergibt sich ein günstiges PreisLeistungsverhältnis.

Die US 3 909 991 A (Coes), US 3 093 498 A (Whittemore) und die EP-152768 B1 beschreiben polykristallines Aluminiumoxid-Sinterschleifkorn mit submikrokristallinem Gefüge, das durch den Sol-Gel-Formgebungsprozeß unter Zusatz von Kristallisationskeimen hergestellt werden kann.

Die EP 24099 B1, EP 293163 A, EP 293164 A, EP 504132 A, EP 368837 A und WO 94/07969 verwenden ZrO_2 und Oxide der Lanthanidenreihe (z.B. Y, Ce) als Additive zu Aluminiumoxid, um das Gefüge der Schleifkörner zu beeinflussen. Es bilden sich verschieden geformte Einschlüsse in der Al_2O_3 -Matrix, teils kugelförmig, teils plättchen- oder nadelförmig mit unterschiedlicher Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Korns.

Die EP 491184 A setzt Hartstoffkörner zu, die wesentlich größer ($> 1 \mu\text{m}$) sind als die Al_2O_3 -Kristallite ($< 1 \mu\text{m}$), und regt dadurch die Bildung neuer Schneid-Kanten während des Schleifprozesses (Selbstschärfefeekt) an.

Bei den bekannten Schleifkörnern ergibt sich der Nachteil einer aufwendigen und komplizierten Herstellung und einer oft nicht ausreichenden Schleifleistung.

Ziel der Erfindung ist es, diese Nachteile zu vermeiden und ein Schleifkorn der eingangs erwähnten Art vorzuschlagen, das sich durch eine hohe Schleifleistung und eine relativ einfache Herstellung auszeichnet.

Erfindungsgemäß wird dies bei einem Schleifkorn der eingangs erwähnten Art durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 erreicht.

Durch die vorgeschlagenen Maßnahmen ergibt sich eine Mikrostruktur die eine hohe Schleifleistung ermöglicht und sich relativ einfach herstellen läßt. Dies wird durch eine spezielle polykristalline Mikrostruktur erreicht, die in einer Matrix aus relativ großen alpha Aluminiumoxidkristalliten eingelagerte kleine Partikel einer zweiten Phase enthält, die aus einer Gruppe von Verbindungen ausgewählt wird. Die Auswahl erfolgt nach Anwendungsfall, d.h. nach Art des Schleifvorganges, Werkstoff des bearbeiteten Gegenstands u.dgl., wobei die mittlere Größe der Matrixkristallite mindestens das Zehnfache der mittleren Größe der Partikel der eingelagerten zweiten Phase betragen muß.

Die eingelagerten Partikel können sich entweder an den Kristallitgrenzen der Matrix befinden, oder im Inneren der großen Matrixkristallite. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Material beide Arten der Einlagerung, d.h. es befinden sich sowohl an Kristallitgrenzen als auch im Inneren der Matrixkristallite Partikel der zweiten Phase.

Vorzugsweise werden die im Anspruch 2 angeführten Verbindungen als zusätzliche Phasen verwendet. Dabei sind auch Kombinationen mehrerer Verbindungen nebeneinander möglich.

Ohne daß ein wissenschaftlicher Beweis dazu vorliegt, könnte folgender Sachverhalt für den vorteilhaften erfindungsgemäßen Effekt verantwortlich sein:

Härte und Festigkeit steigen mit fallender Kristallitgröße an, wahrscheinlich durch die Verkleinerung der bruchauslösenden Fehlstellen (nach Giffith). Die Kriechgeschwindigkeit nimmt dabei aber zu. Um dem entgegenzuwirken ist es also offensichtlich nötig, sehr feine Partikel einzubringen, die viel kleiner als die Matrixkörner und damit kleiner als die bruchauslösenden Fehler sind. Sie behindern das Abgleiten der Matrixkristallite, wenn sie an den Kristallitgrenzen sitzen, und die Bewegung von Versetzungen, wenn sie sich im Inneren der Matrixkristallite befinden und vermindern so das Abstumpfen der Schneidkanten.

Zur Definition und Messung der mittleren Partikelgrößen:

Die Ermittlung der mittleren Durchmesser erfolgt an Bildern, die entweder von polierten Schlißflächen mit REM oder von Dünnschliffen im TEM hergestellt werden. Gegebenenfalls sind die Schlißflächen zu ätzen, die Art der Ätzung hängt von der chem. Zusammensetzung ab. Die Messung der mittleren Durchmesser der Matrix und von annähernd runden Partikeln der diskontinuierlichen Gefügebestandteile erfolgt mittels Linienschnittverfahren, die zur Berechnung erforderlichen Formeln gibt für isometrische (equiaxed) Körner J.C. Wurst (J. Amer. Cer. Soc. (1972) .p. 109) an. Die Kristallitgrößenverteilung von runden Partikeln diskontinuierlicher Gefügebestandteile wird mittels Bildanalyse als Verteilung der Schnittflächen über den äquivalenten Kreisdurchmessern berechnet, was annähernd der Volumsverteilung entspricht. Für andere Kristallitformen z.B. Platelets oder Whisker wird die kleinste Abmessung, die am Bild sichtbar wird, gemessen. Die Größenverteilung wird in solchen Fällen als Anzahlverteilung berechnet, der Mittelwert als arithmetischer Mittelwert aller gemessenen Platelets oder Whisker.

Die Messung der Härte erfolgt nach der Vickers Indenter Methode mit einer Eindruckskraft von 4,9 N. Die Messung der Reißzähigkeit K1c wird ebenfalls mit dem Vickersindenter bestimmt. Die Eindruckskraft beträgt 9,81 N und wird 30 s lang aufrechterhalten. Die Auswertung der Risse erfolgt im Mikroskop. Die Reißzähigkeit wird nach der Formel von G.R. Anstis (J. Amer. Cer. Soc. 64 (1981) 9,533-538) berechnet und als Mittelwert von mindestens 20 Einzelwerten angegeben.

Die Kriechgeschwindigkeit wird im Druckversuch an Probekörpern 5x5x8 mm gemessen. Die Probe wird auf die Prüftemperatur aufgeheizt. Dann wird bei konstanter Temperatur eine Druckbelastung von 50 MPa eingebracht. Die Verformung wird bis zum Erreichen der konstanten Verformungsgeschwindigkeit des sekundären Kriechbereiches verfolgt. Diese wird gemeinsam mit der Prüftemperatur angegeben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien kann nach allen bekannten keramischen Verfahren erfolgen, die es erlauben, die für Schleifkorn nötigen kantigen Stücke zu erzeugen.

Die üblichen Verfahrensschritte umfassen:

Verarbeitung der Pulver durch Mischen, Naß- oder Trockenmahlung, Formgebung, Trocknung, Calcinierung und Sintern; gegebenenfalls auch mit Zerkleinerung der geformten Stücke nach der Trocknung oder Sinterung.

Für einige Verbindungen hat es sich bewährt, Vorstufen zu verwenden, die während des Calcinierens oder Sinterns durch Reaktionen miteinander, mit der Matrix oder mit der Gasatmosphäre des Ofens die erwünschten Verbindungen ergeben.

In einigen Fällen hat sich für die Ausbildung eines homogenen, feinkörnigen Gefüges die Verwendung des Infiltrationsverfahrens bewährt, wie schon 1975 von Church (US 3873344 A) beschrieben wurde, bewährt. Die Porenstruktur des Grünkörpers variiert mit der Temperatur und Zeit der Glühbehandlung. Für die im Sol-Gel-Verfahren hergestellten Grünkörper findet man beispielsweise mittlere Porengrößen (Hg - Druckporosimetrie) von etwa 5 - 500 nm, je

nach Glühbehandlung zwischen 400 und 1200 °C. Es ist also auch möglich, kolloidale Feststoffsuspensionen zur Infiltration zu verwenden. Für hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Vorläufer (z.B. Al, B oder deren Alkoholate) ist dabei die Verwendung von organischen Lösungsmitteln erforderlich. Das erlaubt auch gleichzeitig die Einbringung von wasserunlöslichen Vorläufern. Die Trocknung der infiltrierten Teile kann unter Vakuum oder an Luft erfolgen, je nach Art des Vorläufers. Mögliche Vorläufer sind z.B.: Alkoxide, Alkoholate oder Alkyle der Metalle, Silazane, Silane, Carbonsilane, Kohlenhydrate, Metalle, Borane, Borsäureester, anorganische oder organische Salze etc.

Die makroskopische Verteilung der Zusatzphasen in den Schleifkörnern kann durch geeignete Führung der Trocknung nach dem Infiltrieren oder durch Zusatz von Polymeren, wie z.B. Polyacrylaten, Polyestern von mehrwertigen Säuren der Alkoholen, oder auch von Verbindungen, die durch mehrere funktionelle Gruppen komplexbildend wirken völlig gleichmäßig gehalten werden.

Als Rohstoffe kommen alle Al-hältigen Verbindungen in Frage, hauptsächlich alpha- und gamma- Al_2O_3 , weiters auch der Pseudoböhmit des aus der EP 024 099 B1 bekannten Sol-Gel-Verfahrens.

Je nach der für die Anwendung vorteilhaften Kristallgröße der Alpha- Al_2O_3 -Matrix werden verschiedene Sinterverfahren wie Heißpressen, Gasdrucksintern oder druckloses Sintern verwendet. Zur Herstellung besonders feinkörniger Gefüge ist das Sol-Gel-Verfahren, gegebenenfalls unter Zusatz diverser Keimbilder, vorteilhaft.

Als Peptisator im Sol-Gel-Verfahren können alle einwertigen Säuren, wie Salpetersäure, Salzsäure, Ameisensäure u.s.w. verwendet werden, weiters ist gegebenenfalls die Verwendung von anorganischen oder organischen Dispersierungsmitteln, wie Alkoholen, Sulfonaten, anionischen, neutralen oder kationischen Polymeren bei der Naßmahlung und Formgebung nützlich.

Zur Steuerung des Kristallwachstums können alle dafür bekannten Zusätze wie Alpha-Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Siliziumoxid, Chromoxide, Titanoxide, Nioboxide, Vanadinoxide oder deren Vorstufen oder Verbindungen in Mengen bis zu 5 Gew% berechnet als Oxid bezogen auf Al_2O_3 im Endprodukt zugesetzt werden.

Dadurch kann eine für die Schleifeigenschaften günstige Kombination von hoher Festigkeit und Härte mit niedriger Kriechgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen erzielt werden.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch die Verwendung der beschriebenen Materialien als Schleifkorn zur Herstellung von Schleifmitteln oder Schleifwerkzeugen.

Im folgenden wird die Erfindung an Beispielen näher erläutert.

Beispiele 1 bis 11

1000 g Pseudoböhmit (Disperal, Fa Condea) und 15 g Magnesiumoxid wurden in 4000 g entmineralisiertes Wasser eingerührt. Der pH-Wert der Suspension wurde durch portionsweise Zugabe von Salpetersäure auf ca. 3 eingestellt, wobei etwa 30 g 65%ige Salpetersäure nötig waren. Diese Suspension wurde ca. 30 min evakuiert, um eventuell eingeschlossene Luft zu entfernen. Danach wurden verschiedene Zusätze eingerührt, wie im folgenden angegeben ist:

Beispiel 1

In die Suspension wurden 7,7 g Siliziumcarbid mit einer mittleren Partikelgröße von 30 nm eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln (85% Al_2O_3) im Durchlauf (Verweilzeit 2

min bei Drehzahl 1000Upm) gemahlen. Der Mahlkörperabrieb betrug ca 0,2% bezogen auf Disperal. Die Suspension wurde bei 1000-facher Erdbeschleunigung 15 min lang zentrifugiert und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert, gesiebt und bei 1600°C in einem propangasbeheizten Kammerofen 4 Stunden lang unter reduzierenden Bedingungen gesintert (Gasüberschuß ca 5%). Die Porosität betrug 4 Vol%.

Beispiel 2

In die Suspension wurden 23,1 g Siliziumcarbid mit einer mittleren Partikelgröße von 200 nm und 2,4 g Vanadiumpentoxid eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle (RS20 von Welte) mit Aluminiumoxidkugeln (1mm, 85% Al_2O_3) im Durchlauf (Verweilzeit 2 min bei Drehzahl 1000Upm) gemahlen. Der Mahlkörperabrieb betrug ca 0,2% bezogen auf Disperal. Die Suspension wurde bei 500-facher Erdbeschleunigung 10 min lang zentrifugiert und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert, gesiebt und bei 1300°C in einem elektrisch beheizten Kammerofen 4 Stunden lang gesintert. Die Porosität betrug 3 Vol%.

Beispiel 3

In die Suspension wurden 7,7 g Siliziumcarbid mit einer mittleren Partikelgröße von ca 30 nm, 0,77 g Titandioxid P25 (Degussa) und 8 g Tonerde CS 4000 (Martinswerk) eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle wie in Beispiel 2, aber mit Zirkonoxidkugeln gemahlen und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert, gesiebt und bei 800°C im Kammerofen 4 Stunden lang unter strömendem Argon gegläht. Anschließend wurden die Körner bei 1300°C 2 Stunden lang unter strömendem Stickstoff gesintert. Die Porosität betrug 2 Vol%.

Beispiel 4

In die Suspension wurden 7,7 g Titanitrid TiN mit einer mittleren Partikelgröße von ca 50 nm und 80 mg Vanadiumpentoxid V205 eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln gemahlen und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert, gesiebt und bei 1600°C im elektrisch beheizten Kammerofen 4 Stunden lang unter strömendem Stickstoff gegläht. Die Porosität betrug 2 Vol%.

Beispiel 5

In die Suspension wurden 7,7 g Siliziumcarbid mit einer mittleren Partikelgröße von ca 200 nm und 7,7 g Molybdändisilizid mit einer mittleren Partikelgröße von ca 150 nm eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln gemahlen und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert, gesiebt und bei 800°C im Kammerofen unter strömendem Argon 4 Stunden lang gegläht. Anschließend wurden die Körner bei 1600°C in einem

propangasbeheizten Kammerofen 4 Stunden lang unter reduzierenden Bedingungen gesintert (Gasüberschuß ca 5%). Die Porosität betrug 4 Vol%.

Beispiel 6

In die Suspension wurden 1,5 g Chromdisilizid CrSi_2 mit einer mittleren Partikelgröße von 150 nm und 0,8 g Titanoxid P25 eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln (85% Al_2O_3) im Durchlauf (Verweilzeit 2 min bei Drehzahl 1000Upm) gemahlen. Der Mahlkörperabrieb betrug ca 0,2% bezogen auf Disperal. Die Suspension wurde bei 1000-facher Erdbeschleunigung 15 min lang zentrifugiert und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert, gesiebt und bei 800°C im Kammerofen unter strömendem Stickstoff 4 Stunden lang geglüht. Anschließend wurden die geglühten Körner nach dem Abkühlen in einem Rotavapor evakuiert (30 mbar) und mit einer Lösung gemischt, die zuvor aus 12,5 g Vinylmethyldimethoxysilan, 0,3 g Magnesiumchlorid MgCl_2 , 0,3 g 10-%ige Essigsäure und 450 g Wasser durch 30 minütiges Rühren hergestellt worden war. und bei 1600°C in einem propangasbeheizten Kammerofen 4 Stunden lang unter reduzierenden Bedingungen gesintert (Gasüberschuß ca 5%). Die Porosität betrug 3 Vol%.

Beispiel 7

In die Suspension wurden 15,4 g Borcarbid mit einer mittleren Partikelgröße von 100 nm und 8 g Tonerde CS 4000 (Martinswerk) eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln (85% Al_2O_3) im Durchlauf (Verweilzeit 2 min bei Drehzahl 1000Upm) gemahlen. Der Mahlkörperabrieb betrug ca 0,2% bezogen auf Disperal. Die Suspension wurde bei 1000-facher Erdbeschleunigung 15 min lang zentrifugiert und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert und gesiebt. Die Körner wurden bei 1600°C in einem propangasbeheizten Kammerofen 4 Stunden lang unter reduzierenden Bedingungen gesintert (Gasüberschuß ca 5%). Die Porosität betrug 2 Vol%.

Beispiel 8

In die Suspension wurden 7,7 g Borcarbid mit einer mittleren Partikelgröße von 100 nm, 7 g Borphpulver mit einer mittleren Partikelgröße von 100 nm und 8 g Tonerde CS 4000 eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln (85% Al_2O_3) im Durchlauf (Verweilzeit 2 min bei Drehzahl 1000Upm) gemahlen. Der Mahlkörperabrieb betrug ca 0,2% bezogen auf Disperal. Die Suspension wurde bei 1000-facher Erdbeschleunigung 15 min lang zentrifugiert und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert und gesiebt. Die Körner wurden bei 1000°C im Kammerofen 4 Stunden lang unter strömendem Stickstoff geglüht. Anschließend wurden die Körner bei 1400°C 2 Stunden lang unter strömendem Stickstoff gesintert. Die Porosität betrug 3 Vol%.

Beispiel 9

In die Suspension wurden 3,5 g Borphpulver mit einer mittleren Partikelgröße von 100 nm, 1,1 g Niobpentoxid und 8 g Tonerde CS 4000 eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln (85% Al_2O_3) im Durchlauf (Verweilzeit 2 min bei Drehzahl 1000Upm) gemahlen. Der Mahlkörperabrieb betrug ca 0,2% bezogen auf Disperal. Die Suspension wurde bei 1000-facher Erdbeschleunigung 15 min lang zentrifugiert und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert und gesiebt. Die Körner wurden bei 1000°C im Kammerofen 4 Stunden lang unter strömendem Stickstoff geglüht. Anschließend wurden die Körner bei 1500°C 2 Stunden lang unter strömendem Stickstoff gesintert. Die Porosität betrug 1 Vol%.

Beispiel 10

In die Suspension wurden 38,5 g Wolframcarbidpulver WC mit einer mittleren Partikelgröße von 200 nm, 2,75 g Niobpentoxid und 8 g Tonerde CS 4000 eingerührt. Weiters wurden 100 g einer Suspension zugemischt, die 1,2 % Magnesiumtitanat enthielt. Das Magnesiumtitanat war zuvor durch Zentrifugieren von allen größeren Partikeln (über 200nm) befreit worden. Die gesamte Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit wie in Beispiel 2, aber mit Zirkonoxidkugeln gemahlen. Der Mahlkörperabrieb betrug ca 0,02% bezogen auf Disperal. Die Suspension wurde bei 1000-facher Erdbeschleunigung 15 min lang zentrifugiert und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert und gesiebt. Anschließend wurden die Körner im Kammerofen bei 1600°C 2 Stunden lang unter strömendem Argon gesintert. Die Porosität betrug 2 Vol%.

Beispiel 11

In die Suspension wurden 80 mg g Vanadiumsesquioxid V₂O₃ eingerührt. Die Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln (85% Al_2O_3) im Durchlauf (Verweilzeit 2 min bei Drehzahl 1000Upm) gemahlen. Der Mahlkörperabrieb betrug ca 0,2% bezogen auf Disperal. Die Suspension wurde bei 500-facher Erdbeschleunigung 10 min lang zentrifugiert und anschließend in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert, gesiebt und bei 700°C im Kammerofen 4 Stunden lang unter strömendem Stickstoff geglüht. 700 g der geglühten Körner wurden nach dem Abkühlen in einem Rotavapor evakuiert (30 mbar) und mit 400 g einer Lösung gemischt, die 4 Gew % Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88 Hoechst) in Wasser enthielt. Anschließend wurden die Körner bei 110°C getrocknet und in einem elektrisch beheizten Kammerofen bei 1600°C 2 Stunden lang unter strömendem Stickstoff gesintert. Die Porosität betrug 3 Vol%. Das Produkt enthielt ca 0,3 % C in Form von Al_2OC mit einer mittleren Partikelgröße von 500 nm.

Beispiele 12 bis 13

3,1 kg Aluminium-triisopropoxid (Condea) wurden zerkleinert und auf kleiner 100 μm gesiebt. Durch dieses Pulver wurde Wasserdampf mit ca 100 °C geleitet. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden war die Hydrolyse

beendet. Das Aluminiumhydroxid-Gel wurde bei 110°C getrocknet. Das getrocknete Gel wurde zerkleinert, auf kleiner 100 µm gesiebt und wie folgt weiterverarbeitet:

Beispiel 12

Das Pulver wurde im Kammerofen an Luft bei 950°C zu gamma Aluminiumoxid geglüht. Das geglühte Pulver wurde mit 6 g Aluminiumpulver einer mittleren Partikelgröße von 100 µm und 16,4 g Titanoxid-P25 gemischt und in einer Vibrationsschwingmühle mit Aluminiumoxidadmahlkörpern trocken gemahlen. Die spezifische Oberfläche der Mischung (gemessen nach BET) war dann ca. 200 m²/g. Das Pulver wurde mit 1 Gew% Äthanol und 1 Gew% Polyäthylenglykol PEG 4000 (Hoechst) angefeuchtet und trocken isostatisch mit ca 3000 bar Druck gepreßt. Die Formkörper (2 x 2 x 2 cm) wurden mit einer Walzenmühle zerkleinert und auf die Korngröße 0,5 - 2 mm gesiebt. Anschließend wurden die Körner im Kammerofen unter strömendem Argon geglüht, zuerst 1 Stunde bei 600°C, dann bei 1400°C 2 Stunden lang. Die Porosität betrug 2 Vol%.

Beispiel 13

Das Pulver wurde im Kammerofen an Luft bei 1250°C zu alpha- Aluminiumoxid geglüht. Das geglühte Pulver wurde mit 6 g Aluminiumpulver einer mittleren Partikelgröße von 100 µm und 15,3 Nickeloxidpulver NiO gemischt und in einer Vibrationsschwingmühle mit Aluminiumoxidadmahlkörpern trocken gemahlen. Die spezifische Oberfläche der Mischung (gemessen nach BET) war dann ca. 150 m²/g. Das Pulver wurde mit 1 Gew% Äthanol und 1 Gew% Polyäthylenglykol PEG 4000 (Hoechst) angefeuchtet und trocken isostatisch mit ca 3000 bar Druck gepreßt. Die Formkörper (2 x 2 x 2 cm) wurden mit einer Walzenmühle zerkleinert und auf die Korngröße 0,5 - 2 mm gesiebt. Anschließend wurden die Körner im Kammerofen unter strömendem Argon geglüht, zuerst 1 Stunde bei 600°C, dann bei 1500°C 2 Stunden lang. Die Porosität betrug 2 Vol%.

Beispiel 14

1000g Böhmit (Catapal D von Vista mit ca. 0,2 % TiO₂ Gehalt) wurden bei 950°C im Kammerofen an Luft zu gamma-Aluminiumoxid geglüht. Das Pulver wurde dann mit 7,7 g Chromdisilizidpulver CrSi₂ einer mittleren Partikelgröße von 500 nm und 3,8 g Chromoxid Cr₂O₃ einer mittleren Partikelgröße von 300 nm gemischt, in Wasser als Suspension eingebracht (Feststoffgehalt etwa 40 Gew%) und in einer Rührwerkskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln (85% Al₂O₃) im Durchlauf (Verweilzeit 2 min bei Drehzahl 1000U/min) naßgemahlen. Der Mahlkörperantrieb betrug ca 0,2% bezogen auf Disperal. Nach Zusatz von 10 g Polyäthylenglykol PEG 4000 (Hoechst) und 30 g Salpetersäure (65 %ig) wurde die Suspension in einer Zentrifuge bei 2000-facher Erdbeschleunigung abzentrifugiert. Nach ca einer Stunde war die überstehende Flüssigkeit fast klar und wurde dekantiert. Der Sedimentkuchen wurde bei 60°C getrocknet und danach auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert und gesiebt. Die Körner wurden im Kammerofen bei 1400°C 4 Stunden lang unter strömendem Argon gesintert. Die Porosität betrug 3 Vol%.

Vergleichsbeispiele:

Beispiel 15

In die Suspension von Beispiel 1 bis 11 wurden 12 g Tonerde CS 4000 (Martinswerk) eingerührt. Die Suspension wurde in Polypropylenschalen bei 110°C getrocknet. Die dabei entstehenden spröden Stücke wurden auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert, gesiebt und bei 1300°C in einem elektrisch beheizten Kammerofen 4 Stunden lang gesintert. Die Porosität betrug 2 Vol%.

Beispiel 16

Das getrocknete, gesiebte Gel von Beispiel 12 -13 wurde im Kammerofen an Luft bei 950°C zu gamma-Aluminiumoxid geglüht. Das geglühte Pulver wurde mit Wasser zu einer etwa 40 Gew. %igen Suspension gemischt und in einer Vibrationsschwingmühle mit Aluminiumoxidadmahlkörpern gemahlen. Nach Zusatz von 10 g Polyäthylenglykol PEG 4000 (Hoechst) und 30 g Salpetersäure (65 %ig) wurde die Suspension in einer Zentrifuge bei 2000-facher Erdbeschleunigung abzentrifugiert. Nach ca einer Stunde war die überstehende Flüssigkeit fast klar und wurde dekantiert. Der Sedimentkuchen wurde bei 60°C getrocknet und danach auf die Korngröße 0,5 - 2 mm zerkleinert und gesiebt. Die Körner wurden im Kammerofen bei 1600°C 4 Stunden lang unter strömendem Stickstoff gesintert. Die Porosität betrug 3 Vol%.

Die Beispiele 15 und 16 sind Vergleichsbeispiele, wobei Beispiel 15 nach EP-152 768 B1 und Beispiel 16 nach einer Variante der US 3 093 498 A hergestellt wurden.

Mit den hergestellten Materialien wurden verschiedene Schleifkörper hergestellt und getestet. Als Beispiele sind für 2 verschiedene Anwendungen die Ergebnisse in der Tabelle enthalten.

- a) Schleifbänder mit Korngröße 40 zum Schleifen einer Nickelbasislegierung. Angegeben ist die bis zur Erschöpfung abgetragene Materialmenge, bezogen auf das Vergleichsbeispiel 15.
- b) Schleifscheibe mit Korngröße 60 zum Schleifen von Werkzeugstahl HSS. Angegeben ist das Verhältnis Abschleiß zu Scheibenverschleiß, wieder bezogen auf das Vergleichsbeispiel 15.

In der Tabelle sind die Daten und Messwerte für alle Beispiele zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Materialien in fast allen untersuchten Fällen eine weit bessere Schleifleistung als die Vergleichsmaterialien aufweisen.

TABELLE		eingelagerte Phasen			Mikrostruktur (µm)			Mengen (Gew %)			HV (GPa)			KRG			K1c			Schleifleistung	
Nr	Art	2	3		KG A (µm)	KG 1 (µm)	KG 2 (µm)	KG 3 (µm)	1	2	3									Bänder (%)	Schelben (%)
1	SiC				2	0,03			1,0			23,0	1,0	4,5	200	150					
2	SiC		AlVO4		4	0,2		0,5	3,0		0,3	21,0	9,0	5,0	110	200					
3	SiC		TiO2		0,5	0,03			1,0		0,1	24,0	3,0	4,0	170	130					
4	TiN		AlVO4		2,5	0,05		KGf	1,0		0,01	21,0	2,0	4,5	180	170					
5	SiC	MoSi2			2	0,2	0,15		1,0	1,0		23,0	3,0	5,0	160	190					
6	SiC	CrSi2	TiO2		1,5	0,1	0,15	0,3	0,5	0,2	0,1	22,0	8,0	4,5	120	140					
7	B4C				1,5	0,1			2,0			21,0	2,5	4,8	170	160					
8	B4C	BN			1,5	0,1	0,15		1,0	2,0		22,0	4,0	5,1	150	200					
9	BN	AlNBO5			3	0,25		0,2	1,0		0,2	20,0	5,0	5,2	150	210					
10	WC	TiO2	AlNBO5		5	0,2	0,3	0,3	5,0	0,1	0,5	22,0	0,5	4,5	220	150					
11	Al2O3		AlVO4		10	0,5		KGf	1,0		0,01	20,0	1,0	4,0	190	130					
12	CrSi2	Cr2O3	TiO2		3	0,2	FL	0,3	1,0	0,5	0,2	23,0	2,0	4,5	150	160					
13	VC				2	0,5			1,0			20,0	7,0	4,0	130	120					
14					0,5							20,0	12,0	2,5	100	100					
15					4							18,0	10,0	3,5	80	60					

*) KRG die Kriechgeschwindigkeit wird in 10⁻⁷/s angegeben
 **) K1c die Rißzähigkeit in MPam^{1/2}
 KGa = Kristallgröße der Al₂O₃-Matrix
 KG1, KG2, KG3 = mittlere Durchmesser der zusätzlichen Phasen
 FL = feste Lösung - keine zusätzliche Phase
 KGf = Korngrenzenfilm

ANSPRÜCHE

1. Schleif-Korn bestehend aus polykristalliner Matrix aus $\text{Alpha-Al}_2\text{O}_3$ mit darin eingelagerten Partikeln einer oder mehrerer zusätzlicher Phasen, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Matrixkristallitgröße mindestens das 10-fache der mittleren Kristallitgröße der größten der zusätzlichen Phasen beträgt, wobei bei Kristallitformen, die von kugelförmlichen Formen abweichen, die jeweils kleinste Abmessung gemessen wird.
2. Schleif-Korn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eingelagerten Partikel aus einer oder mehreren Verbindungen der folgenden Gruppen bestehen:
 - a Bor und Kohlenstoff
 - b Boride der Elemente Si, V, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, Hf, Al und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - c Silizide der Elemente Si, V, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, Hf, Al und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - d Carbide der Elemente Si, V, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, Hf, Al und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - e Nitride der Elemente Si, V, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, Hf, Al und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - f Carbonitride der Elemente Si, V, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, Hf, Al und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - g Oxycarbide der Elemente Si, V, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, Hf, Al und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - h Oxynitride der Elemente Si, V, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, Hf, Al und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - j Carboxynitride der Elemente Si, V, Mo, W, Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, Hf, Al und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - k Phosphate der Elemente Mg, Al, Cr, Ce, Ca, Be, Co, Ni, Zn, Sn, Fe, Cu, Zr, W, V, Ti, Ag, Nb, Sc, Mo und den Elementen der Lanthanidenreihe
 - l feste Lösungen der Verbindungen nach den Punkten b) bis k) untereinander,
 - m intermetallische Verbindungen der Elemente Al, Si, Ni, Mg, Ti
 - n hexagonales Bornitrid BN, Borcarbid
 - o Phosphate der Elemente Mg, Al, Cr, Ce, Ca, Be, Co, Ni, Zn, Sn, Fe, Cu, Zr, W, V, Ti, Ag, Nb, Sc, Mo und der Elemente der Lanthanidenreihe
 - p Verbindungen der allgemeinen Formel ABO_4 , wobei A aus den in Punkt o) angegebenen Elementen und B aus den Elementen V und Cr ausgewählt sind
 - q Ag, B und C in elementarer bzw. metallischer Form.
3. Schleif-Korn nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung des Kristallitwachstums noch Verbindungen eines oder mehrerer der Elemente Mg, Cr, Ti, V, Al als Oxide oder deren Vorstufen zugesetzt werden.
4. Schleif-Korn nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kriechgeschwindigkeit des Materiales im Druckversuch nicht mehr als $1 \cdot 10^{-6}/\text{s}$ bei 1200°C , vorzugsweise nicht mehr als $7 \cdot 10^{-7}/\text{s}$, beträgt, die Porosität nicht mehr als 5 Vol%, die Härte HV 500 über 18 GPa liegt und die Reißzähigkeit K1c des Materiales ohne den größten diskontinuierlichen Gefügebestandteil mehr als $3,5 \text{ MPa m}^{1/2}$ beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung eines Schleifkorns nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kompositmaterial durch keramische Pulvertechnologie mittels Naßmahlung, Trocknung, Formgebung und Sinterung hergestellt wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Schleifkorns nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kompositmaterial durch einen Sol-Gel-Prozeß hergestellt wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines Schleifkorns nach einem der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß für die eingelagerten zusätzlichen Phasen Vorstufen eingesetzt werden.
8. Verfahren zur Herstellung eines Schleifkorns nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufen Alkoxide, Alkoholate, Alkyle, Silazane, Silane, Carbosilane, Kohlenhydrate, Metalle, Borane, Borsäureester, anorganische oder organische Salze sind.
9. Verfahren zur Herstellung eines Schleifkorns nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen zwischen 400 und 1200°C vorgeglühte poröse Grünkörper mit Lösungen oder Suspension getränkt, dann getrocknet und gesintert werden, wobei die in den Lösungen oder Suspensionen enthaltenen Verbindungen untereinander, mit dem Aluminiumoxid oder mit der Gasatmosphäre beim Sintern zu den erfindungsgemäßen Verbindungen reagieren.
10. Verfahren zur Herstellung eines Schleifkorns nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen oder Suspensionen Alkoxide, Alkoholate, Alkyle, Silazane, Silane, Carbosilane, Kohlenhydrate, Metalle, Borane, Borsäureester, anorganische oder organische Salze enthalten.
11. Verwendung des Schleifkorns nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Schleifkorn in gebundenen Schleifmitteln, auf flexiblen Trägern gehaltenes oder als loses Schleifmaterial.
12. Verwendung des Materials des Schleifkorns nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von keramischen Formteilen für Schneid- oder Verschleißkeramik.

Beilage zu GM 688/95 , Ihr Zeichen: 32725

Klassifikation des Antragsgegenstandes gemäß IPC⁶: C 09 K 3/14

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C 09 K

Konsultierte Online-Datenbank:

Die nachstehend genannten Druckschriften können in der Bibliothek des Österreichischen Patentamtes während der Öffnungszeiten (Montag bis Freitag von 8 - 14 Uhr) uneingeschränkt eingesehen werden. Bei der von der Hochschüler-schaft TU Wien Wirtschaftsbetriebe GmbH im Patentamt betriebenen Kopierstelle können schriftlich (auch per Fax Nr. 0222 / 533 05 54) oder telefonisch (Tel. Nr. 0222 / 534 24 - 153) Kopien der ermittelten Veröffentlichungen bestellt werden.

Auf Anfrage gibt das Patentamt Teilrechtsfähigkeit (TRF) gegen Entgelt zu den im Recherchenbericht genannten Patentdokumenten allfällige veröffentlichte "Patentfamilien" (denselben Gegenstand betreffende Patentveröffentlichungen in anderen Ländern, die über eine gemeinsame Prioritätsanmeldung zusammenhängen) bekannt. Diesbezügliche Auskünfte erhalten Sie unter Telefonnummer 0222 / 534 24 - 152.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung (Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich)	Betreffend Anspruch
X	EP 622 438 A1 (HERMES SCHLEIFMITTEL) 2. November 1994 (02.11.94) insbesondere Seite 2, Zeilen 36-53, Beispiele, Ansprüche;	1-3, 5-12
A	--	4
X	EP 480 678 A2 (JAPAN AERASIUE) 15. April 1992 (15.04.92) insbesondere Seite 3, Zeilen 10-52; Beispiele, Ansprüche;	1-3, 7-12
A	--	4, 5, 6
X	EP 364 195 A2 (MINNESOTA MINING...) 18. April 1990 (18.04.90) insbesondere Seite 3, Zeile 28 - Seite 4, Zeile 27; Beispiele, Ansprüche	1-3, 5-12
A	--	4

☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Kategorien der angeführten Dokumente (dient in Anlehnung an die Kategorien der Entgegenhaltungen bei EP- bzw. PCT-Recherchenberichten nur zur raschen Einordnung des ermittelten Stands der Technik, stellt keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar):

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.

"Y" Veröffentlichung von Bedeutung, die Erfindung kann nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die Erfindung kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden.

"P" zwischenveröffentlichtes Dokument von besonderer Bedeutung (älteres Recht)

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; AU = Australien; CA = Kanada; CH = Schweiz; DD = ehem. DDR; DE = Deutschland; EP = Europäisches Patentamt; FR = Frankreich; GB = Vereinigtes Königreich (UK); JP = Japan; RU = Russische Föderation; SU = Ehem. Sowjetunion; US = Vereinigte Staaten von Amerika (USA); WO = Veröffentlichung gem. PCT (WIPO/OMPI); weitere siehe WIPO-Appl. Codes.

~~Erläuterungen und sonstige Anmerkungen zur ermittelten Literatur siehe Rückseite!~~

Datum der Beendigung der Recherche: 25. Juni 1996

Bearbeiter/nn:

13

Dr. Tengler e.h.

Vordruck RE 31a - Recherchenbericht - 1000 - ZL2258/Präs.95

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A - 1014 Wien, Kohlmarkt 8 - 10, Postfach 95
Tel.: 0222 / 534 24; Fax.: 0222 / 534 24 - 535; Telex.: 135847 OEPA A
Postscheckkonto Nr. 5.160.000; DVR: 0078018

AT 001 191 U1

Folgeblatt zu GM 688/95

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung (Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich)	Betreffend Anspruch
A	WO 91 17225 A1 (MINNESOTA MINING...) 14. November 1991 (14.11.91) siehe Beispiele, Ansprüche -----	1-12

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Kategorien der angeführten Dokumente:

(Dient in Anlehnung an EP- bzw. PCT-Recherchenberichte nur zur raschen Einordnung des ermittelten Stands der Technik und stellt keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar.)

"A" Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

"Y" Veröffentlichung von **Bedeutung**, die Erfindung kann nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist.

"X" Veröffentlichung von **besonderer Bedeutung**, die Erfindung kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden.

"P" zwischenveröffentlichtes Dokument von besonderer Bedeutung (älteres Recht)

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; AU = Australien; CA = Kanada; CH = Schweiz; DD = ehem. DDR; DE = Deutschland;
EP = Europäisches Patentamt; FR = Frankreich; GB = Vereinigtes Königreich (UK); JP = Japan; RU =
Russische Föderation; SU = ehem. Sowjetunion; US = Vereinigte Staaten von Amerika (USA); WO = Veröf-
fentlichung gemäß PCT (WIPO/OMPI); weitere siehe WIPO-Appl. Codes